

論文内容の要旨

論文題目 重い電子系イッテルビウム化合物 YbAlB_4 における 超伝導と量子臨界現象

氏名 久我健太郎

1. 背景

f 電子系と呼ばれるランタノイドやアクチノイド元素を含む金属間化合物は、近藤格子ハミルトニアンで記述でき、 f 電子を遍歴させようとする近藤効果と、磁気秩序を誘起し局在させようとする RKKY 相互作用が働く。これら二つの相互作用が競合する場合、量子臨界点が現れ (図 1)、その周辺に非フェルミ液体といった量子臨界現象と共に超伝導が場合により誘起される。また、これらの系は重い電子系と呼ばれ、伝導電子は自由電子の百~千倍の質量を持つ。重い電子系 Ce 化合物では、量子臨界点に迫ることのできる物質が多く研究され、量子臨界点近傍で数多くの超伝導体が発見されてきた。その超伝導体の多くは、従来型の格子揺らぎとはことなり磁気揺らぎに起因すると考えられている。Ce³⁺イオンは $4f$ 電子が 1 つであるのに対して、ホールが 1 つに対応する Yb³⁺イオンの化合物においての重い電子超伝導体の報告は、近年までなかった。これは、純良な試料を用いた研究が少なく、量子臨界点に迫ることのできる物質の例が少なかったためだと考えられる。

そのような状況の中、我々は、新物質 $\beta\text{-YbAlB}_4$ がおよそ 80 mK で超伝導になることを発見した^{1,2)} (図 2)。超伝導は残留抵抗に敏感で、残留抵抗値が大きなものは超伝導を示さない。このことから、この超伝導体は異方的な超伝導である可能性が高い²⁾。超伝導転移温度以上では、電気抵抗はおよそ 4 K から 0.8 K まで T に線形に、0.8 K から超伝導転移温度までは $T^{1.5}$ に比例する。磁化率、比熱はおよそ 3 K 以下からそれぞれ $T^{0.5}$ 、 $\log T$ で発散する非フェルミ液体の振る舞いを示す。そのため、常圧、ゼロ磁場近傍に量子臨界点があることが予想された¹⁾。磁場、

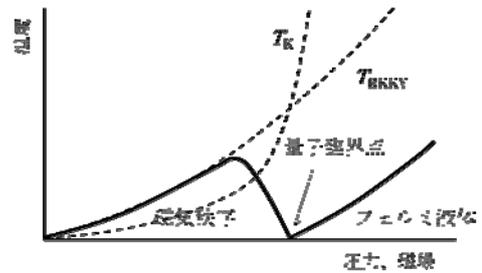


図 1: ドニアックの相図。

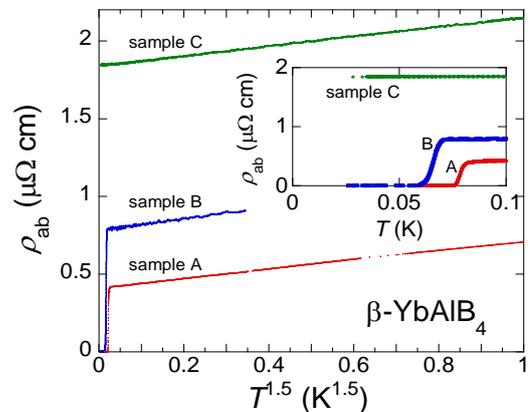


図 2: $\beta\text{-YbAlB}_4$ の超伝導転移。挿入は、残留抵抗と超伝導転移温度の関係を表す。²⁾

温度に対する磁化率の精密なスケーリングから、常圧、ゼロ磁場で量子臨界点直上にあることが確認されている³⁾。しかしながら、 β -YbAlB₄に現れる非フェルミ液体の振る舞いは、既存のスピン揺らぎの理論では説明できず、新たな類の量子臨界点を考える必要がある。このように一見、近藤格子系とよく似た振る舞いをするにもかかわらず、SPRING8で行われた硬 X 線光電子分光から、 β -YbAlB₄の Yb イオンの価数は近藤格子に期待される 3+の整数ではなく、強い価数揺動を示す 2.75+であることがわかった⁴⁾。これまでドニアク相図に当てはまると考えられてきた Ce 系、Yb 系量子臨界物質は全て価数が 3+に近い近藤格子系であった。それゆえ、価数揺動系であるにもかかわらず近藤格子系の振る舞いを示す β -YbAlB₄がパラメタの変化によりどのような相図を描くかは興味深い。

2. 目的、手段

価数揺動物質 β -YbAlB₄に現れる超伝導、新奇的な量子臨界現象の起源を解明することを目的とする。量子臨界現象の起源を解明する上で不可欠なのは、隣接する量子相の性質を明らかにすることである。そこで、 β -YbAlB₄とよく似た結晶構造を持ち、量子臨界点から

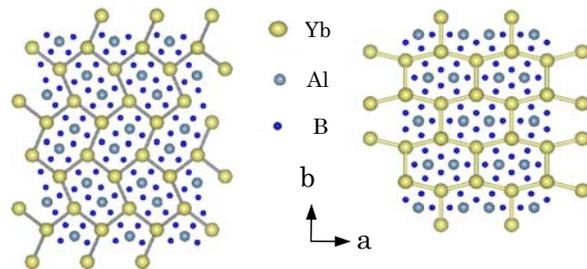


図 3: α -YbAlB₄(左図)、 β -YbAlB₄(右図)の結晶構造。

少し離れてフェルミ液体の基底状態を持っていると考えられる α -YbAlB₄に注目して研究を行った。 α -YbAlB₄、 β -YbAlB₄は共に B 層と Yb-Al 層からなる層状構造をしており、Yb 原子はゆがんだ六角形の配置をとる(図3)。 α -YbAlB₄では Yb 原子が形成する六角形がジグザグに並んでおり、 β -YbAlB₄では a 軸方向に整列して並んでいる。 α -YbAlB₄は極低温では β -YbAlB₄と異なり電気抵抗率は T^2 に比例し、比熱、磁化率は低温 8 K 以下で大きな値を持ちながら一定値に収束する重い電子フェルミ液体の性質を示す。高温側での磁化率は、 α -YbAlB₄、 β -YbAlB₄共にほぼ同じキュリーワイスの温度依存性を示し、c 軸方向に大きな磁化を持つイジング異方性の性質を持つなど、近藤格子に似た振る舞いを低温 10 K 程度まで示す³⁾。ab 面内の電気抵抗率は、 α -LuAlB₄、 β -LuAlB₄の抵抗の温度依存性から見積もられた非磁性項を差し引くことにより、 α -YbAlB₄、 β -YbAlB₄共におよそ 250 K にコヒーレンスピークを持つ。また、 β -YbAlB₄と同様に、硬 X 線光電子分光から、 α -YbAlB₄の Yb イオンの価数が 2.73+の価数揺動系であることが報告されている⁴⁾。 α -YbAlB₄も価数揺動系であるにもかかわらず近藤格子系の振る舞いを示す興味深い物質である。本研究では、Al サイトの一部を Fe で置換し(α -YbAl_{1-x}Fe_xB₄)、または磁場を印加することにより基底状態を変化させ、量子臨界点に隣接する相の性質を調べた。

3. 実験結果、考察

① Fe ドープ効果

α -YbAl_{1-x}Fe_xB₄の単結晶育成は、 α -YbAlB₄、 β -YbAlB₄の単結晶育成と同様に、Al のセルフフラックス法で行った。得られた単結晶について、粉末 X 線構造解析により結晶構造を確認し、ICP (Inductively Coupled Plasma) 法により組成を決定した。そして、 α -YbAlB₄の Al サイトを Fe で一部置換することにより、最高転移温度約 10 K の磁気秩序を誘起させることに成功した(図4)。Al を Fe で置換すると格子定数が小さくなることから、Fe 置換により化学的圧力が加わることを

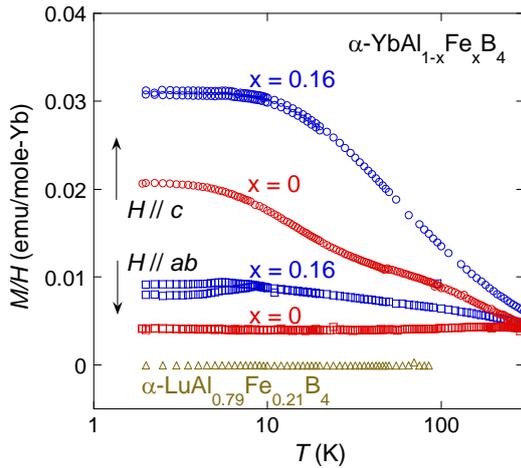


図 4: $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ の磁化率の温度依存性。特に ab 面内に 10 K 以下での ZFC と FC の差が顕著になる。

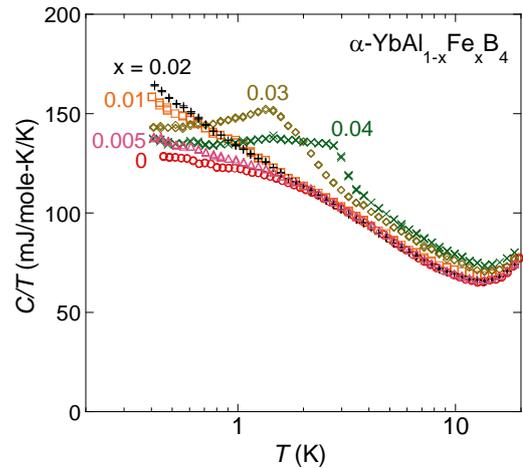


図 5: $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ の Fe ドープによる低温比熱の変化。

示唆している。非磁性物質の $\alpha\text{-LuAlB}_4$ に Fe をドープしても磁気秩序が現れないので、 $\alpha\text{-YbAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{B}_4$ の磁気秩序は不純物の Fe ではなく Yb の $4f$ 電子が担っていると考えられる。Fe の置換量を増やすと c 軸方向、 ab 面内共に磁化率が上昇し、150 K 以上の温度領域でキュリーワイスフィットをすることにより、ワイス温度が減少し、有効磁気モーメントが上昇することが分かった。これは、近藤温度が減少し、後述する価数が上昇することに対応すると考えられる。また、Fe の置換量を減らすことにより、磁気秩序転移温度を低温に抑えることができる。わずか 1% の Fe を置換させた $\alpha\text{-YbAl}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{B}_4$ では磁気秩序が現れず、電気抵抗が 5 K から 2 K まで T 、2 K 以下では $T^{1.6}$ に比例し、磁化率、比熱はおよそ 1.2 K 以下からそれぞれ $T^{0.7}$ 、 $\log T$ (図 5) に比例する非フェルミ液体の振る舞いをする。これらの振る舞いは、極低温での $\beta\text{-YbAlB}_4$ の量子臨界現象と類似しており、 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ 、 $\beta\text{-YbAlB}_4$ は同じ理論の枠組みで理解できる可能性を示唆する。興味深いことに、我々が行った SPring8 での 20 K における硬 X 線光電子分光実験から、 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の Fe 置換量を変化させると、量子臨界点 ($x \sim 0.01$) の近くで価数の変化を伴っていることが明らかになった。そのため、 $\alpha\text{-YbAl}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{B}_4$ に現れる量子臨界現象は、反強磁性の揺らぎ、価数の揺らぎの 2 種類の起源の可能性を考える必要がある。

② 磁場効果

価数の相転移、クロスオーバーは圧力、磁場により調節できると理論的に予測されている⁵⁾。そこで、極低温において $\alpha\text{-YbAlB}_4$ の c 軸方向に磁場を印加すると、メタ磁性的な磁化のわずかな増加と減少が観測された (図 6、7)。メタ磁性が現れる 3 T 付近の磁場中で比熱、磁化率が低温に向かってより発散的になり、電気抵抗率が温度の 1.6 乗に比例する量子臨界的な振る舞いを観測した。そのメタ磁性の起源としては、価数の変化、Lifshitz 転移等が考えられる。量子臨界点近傍にある $\alpha\text{-YbAl}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{B}_4$ にはメタ磁性による磁化の上昇が観測されないため、 $\alpha\text{-YbAlB}_4$ でみられたメタ磁性が Fe で置換することで絶対零度でゼロ磁場に移動し、量子臨界現象を引き起こしている可能性がある。

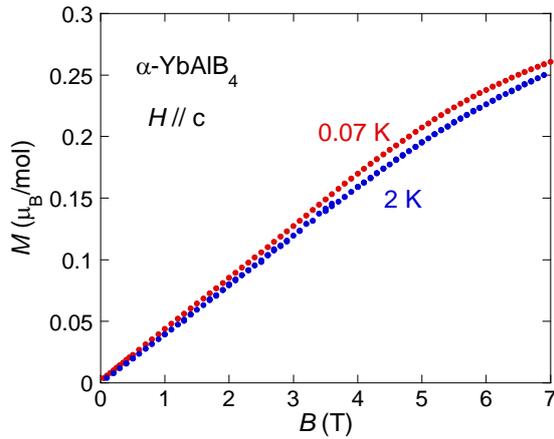


図 6: α -YbAlB₄ の 0.07 K、2 K での磁化の磁場依存性。磁化は、3 T 以上の磁場でわずかに直線から外れる。

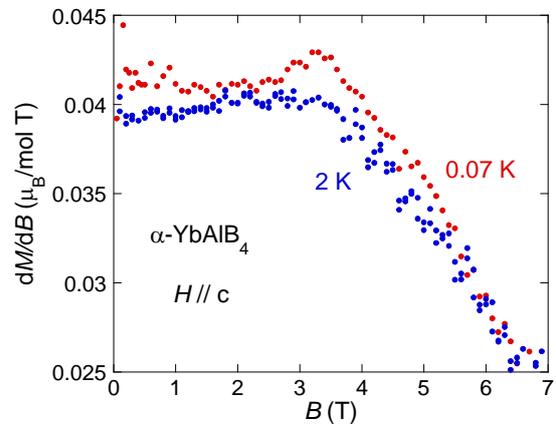


図 7: α -YbAlB₄ の 0.07 K、2 K での微分磁化率の磁場依存性。

4. まとめ

価数揺動物質 β -YbAlB₄に現れる超伝導、新奇な量子臨界現象の起源を解明するため、価数揺動系でありながら近藤格子系の振る舞いを示す α -YbAlB₄の Al サイトの一部を Fe で置換すること、または、磁場を印加することにより、量子臨界点に隣接する量子相の性質を調べた。まずは、Fe 置換により、磁気秩序、価数のクロスオーバー、量子臨界現象を誘起させることに成功した。 α -YbAl_{0.99}Fe_{0.01}B₄における量子臨界現象は、常圧、ゼロ磁場の β -YbAlB₄の振る舞いと抵抗、磁化率、比熱の温度依存性が似ており、同じ機構に基づいていると考えられる。磁気秩序、価数のクロスオーバーがほぼ同じ組成で現れていることから、 α -YbAl_{0.99}Fe_{0.01}B₄に現れる量子臨界現象の起源は、価数、磁気秩序の 2 つの役割を同時に考える必要がある。一方、 α -YbAlB₄にのみメタ磁性が 3 T 付近に現れ、その磁場の周りで量子臨界的な振る舞いを観測した。 α -YbAl_{0.99}Fe_{0.01}B₄にはメタ磁性による磁化の上昇が観測されないため、 α -YbAlB₄でみられたメタ磁性が Fe で置換することで絶対零度でゼロ磁場に移動し、量子臨界現象を引き起こしている可能性がある。

[参考文献]

- 1) S. Nakatsuji, K. Kuga et al., *Nature Physics* **4**, 603 (2008).
- 2) K. Kuga et al., *Physical Review Letters* **101**, 137004 (2008).
- 3) Y. Matsumoto, S. Nakatsuji, K. Kuga et al., to appear in *Science*.
- 4) M. Okawa et al., *Physical Review Letters* **104**, 247201 (2010).
- 5) S. Watanabe et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 236401 (2008).